

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C08L 71/02

C08L 71/02

C08F299/02

C08F299/02

C08G 59/20

C08G 59/20

65/04

65/04

77/04

77/04

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-336783

(22) 出願日

平成8年(1996)12月17日

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 三浦 克人

兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号

(72) 発明者 柳田 政徳

兵庫県尼崎市大島2丁目35-1

(72) 発明者 肥後橋 弘喜

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-104

(72) 発明者 遠藤 貴弘

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-301

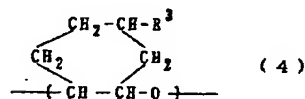
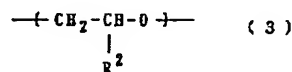
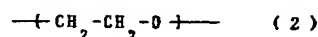
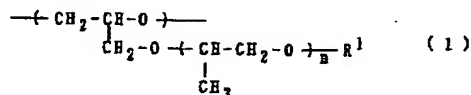
(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

(57) 【要約】

【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有する高分子固体電解質を得る。

【解決手段】 繰り返し構造単位が(1)式及び(2)式、(1)式及び(2)式及び(3)式、(1)式及び(2)式及び(4)式のいずれかで表される重量平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル多元共重合体又は該ポリエーテル多元共重合体の反応性を利用した架橋体のいずれかと、非プロトン性の有機溶媒から成る組成物、あるいは数平均分子量が200~500であるポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩のいずれかから成る組成物に対して、該組成物に可溶性の電解質塩化合物を配合したことを特徴とする高分子固体電解質。ここで(1)式の成分は5~95モル%、(2)式の成分は95~5モル%、(3)式又は(4)式で表される反応性基含有成分は0~15モル%である。

【化1】



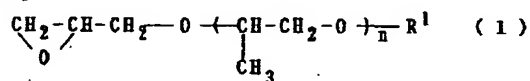
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子体のモノマー成分として、下記

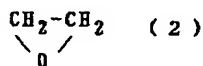
(1) 式の成分5～95モル%、(2) 式の成分95～5モル%、及び(3)又は(4) 式で表される反応性基含有成分0～15モル%からなる繰り返し構造単位が

(5) 及び(6) 式、(5) 及び(6) 及び(7) 式、(5) 及び(6) 及び(8) 式のいずれかで表される重量平均分子量が $10^3 \sim 10^6$ の範囲内であるポリエーテル多元共重合体又は該ポリエーテル多元共重合体の反応性基の反応性を利用した架橋体のいずれかと、非プロトン性の有機溶媒から成る組成物、あるいは数平均分子量が200～5000であるポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩のいずれかから成る組成物に対して、該組成物に可溶性の電解質塩化合物を配合したことを特徴とする高分子固体電解質。

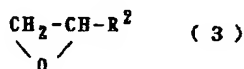
## 【化1】



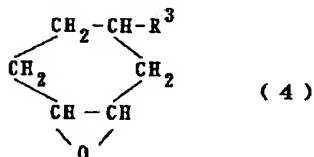
## 【化2】



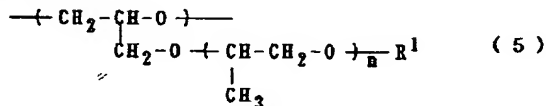
## 【化3】



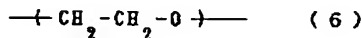
## 【化4】



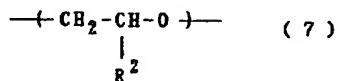
## 【化5】



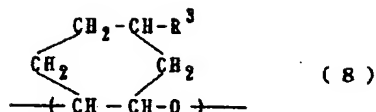
## 【化6】



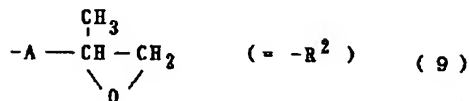
## 【化7】



## 【化8】



## 【化9】



- 10 上記に於いて、(1) 及び(5) 式において $\text{R}^1$ は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシプロピレン単位の重合度 $n$ が1～12である。(3) 及び(7) 式において $\text{R}^2$ はエチレン性不飽和基、反応性ケイ素含有置換基又はエポキシ基を含む置換基(9) 式を示し、(4) 及び(8) 式において $\text{R}^3$ は反応性ケイ素含有置換基を表す。(9) 式に於いてA
- 20 は水素、炭素、酸素から選ばれた元素より成る有機残基を表す。

【請求項2】 重量平均分子量が $10^4 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内であるポリエーテル多元共重合体又はその架橋体を用いる請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 (1) 式の成分10～95モル%、(2) 式の成分90～5モル%、(3) 又は(4) 式の成分0～10モル%からなる請求項1又は2に記載の高分子固体電解質。

- 【請求項4】 (1) 式において $\text{R}^1$ で表される基が炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数2～6のアルケニル基から選ばれた基である請求項1～3のいずれかに記載の高分子固体電解質。
- 30

【請求項5】 (1) 式において $\text{R}^1$ で表される基がメチル基、エチル基、プロピル基、アリル基から選ばれた基である請求項1～4のいずれかに記載の高分子固体電解質。

- 【請求項6】 (3) 式で表される反応性基含有成分の内、エチレン性不飽和基含有のモノマー成分が、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、 $p$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエートから選ばれたモノマーである請求項1～5のいずれ
- 40
- 50

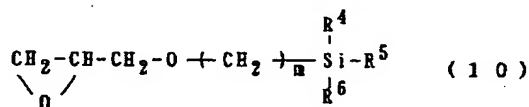
かに記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 (3)式で表される反応性基含有成分が、アリルグリシジルエーテルである請求項6記載の高分子固体電解質。

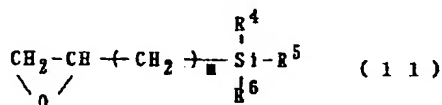
【請求項8】 (3)式で表される反応性基含有成分が、アクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルである請求項6記載の高分子固体電解質。

【請求項9】 (3)式で表される反応性基含有成分の内、反応性ケイ素含有置換基を含むモノマー成分が(10)又は(11)式から選ばれたモノマーである請求項10

【化10】



【化11】



(10)及び(11)式において $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は各々同一であっても異なってもよいアルコキシ基あるいはアルキル基であるが、少なくとも一個がアルコキシ基である。 $m$ は1~6を表す。

【請求項10】 (10)式で表される反応性ケイ素含有置換基を含むモノマー成分が、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランから選ばれたモノマーである請求項9に記載の高分子固体電解質。

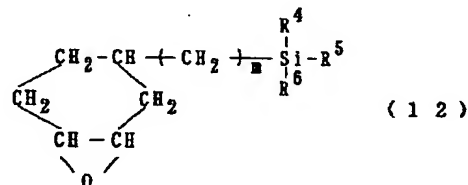
20

30

【請求項11】 (11)式で表される反応性ケイ素含有置換基を含むモノマー成分が、1,2-エポキシブチルトリメトキシシラン、1,2-エポキシペンチルトリメトキシシランから選ばれたモノマーである請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項12】 (4)式で表される反応性ケイ素含有置換基を含むモノマー成分が(12)式で表されるモノマーである請求項1~5のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【化12】

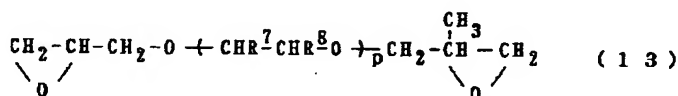


(12)式において $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は各々同一であっても異なってもよいアルコキシ基あるいはアルキル基であるが、少なくとも一個がアルコキシ基である。 $m$ は1~6を表す。

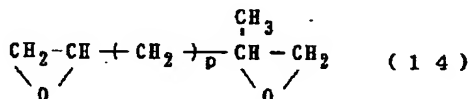
【請求項13】 (12)式で表される反応性ケイ素含有のモノマー成分が、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項12に記載の高分子固体電解質。

【請求項14】 エポキシ基を含む置換基(9)式含有モノマー成分は(13)~(15)式から選ばれたモノマーである請求項1~5のいずれかに記載の高分子固体電解質。

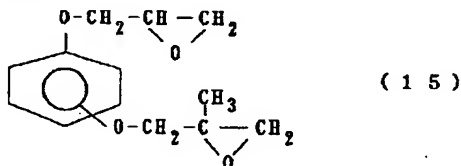
【化13】



【化14】



【化15】



(13)式において $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は水素原子又はメチル基であり、(13)及び(14)式の $p$ は0~12を表す。

【請求項15】 (13)式で表されるエポキシ基を含む

40

置換基(9)式含有モノマー成分が、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、ジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルから選ばれたモノマーである請求項14に記載の高分子固体電解質。

【請求項16】 (14)式で表されるエポキシ基を含む置換基(9)式含有モノマー成分が、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンから選ばれたモノマーである請求項14に記載の高分子固体電解質。

【請求項17】 (15)式で表されるエポキシ基を含む置換基(9)式含有モノマー成分が、ヒドロキノン-

50

2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、カテコール-2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルから選ばれたモノマーである請求項14に記載の高分子固体電解質。

【請求項18】 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、ステアリスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $R^0SO_3^-$ 、 $[(R^0SO_2)(R^{10}SO_2)N]^-$ 、 $[(R^0SO_2)(R^{10}SO_2)(R^{11}SO_2)C]^-$ 、及び $[(R^0SO_2)(R^{10}SO_2)YC]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項1～17のいずれかに記載の高分子固体電解質。但し、 $R^0$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、及びYは電子吸引性基である。

【請求項19】  $R^0$ 、 $R^{10}$ 、及び $R^{11}$ は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である請求項18に記載の高分子固体電解質。

【請求項20】 金属陽イオンがLi, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca、及びBaから選ばれた金属の陽イオンである請求項18又は19に記載の高分子固体電解質。

【請求項21】 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項18又は19に記載の高分子固体電解質。

【請求項22】 金属陽イオンがMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAgから選ばれた金属の陽イオンである請求項18又は19に記載の高分子固体電解質。

【請求項23】 非プロトン性有機溶媒がエーテル類又はエステル類から選ばれた非プロトン性有機溶媒である請求項1～22のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項24】 非プロトン性有機溶媒がプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリドンから選ばれた有機溶媒である請求項23に記載の高分子固体電解質。

【請求項25】 非プロトン性有機溶媒がトリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルから選ばれた有機溶媒である請求項23に記載の高分子固体電解質。

【請求項26】 ポリアルキレングリコールの数平均分子量が200～2000である請求項1～22のいずれ

かに記載の高分子固体電解質。

【請求項27】 ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールである請求項1～22及び請求項26のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項28】 ポリアルキレングリコールの誘導体がエーテル誘導体又はエステル誘導体である請求項1～22、26及び27のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項29】 ポリアルキレングリコールのエーテル誘導体がポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテルのいずれかである請求項28に記載の高分子固体電解質。

【請求項30】 ポリアルキレングリコールのエステル誘導体がポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコール酢酸エステルのいずれかである請求項28に記載の高分子固体電解質。

【請求項31】 ポリアルキレングリコールの金属塩がナトリウム塩、リチウム塩、又はジアルキルアルミニウム塩のいずれかである請求項1～22、26及び27のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項32】 ポリアルキレングリコールの金属塩はポリエチレングリコールのリチウム塩、ポリエチレングリコールのジアルキルアルミニウム塩のいずれかである請求項31に記載の高分子固体電解質。

【請求項33】 ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩がポリエチレングリコールモノメチルエーテルのリチウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのリチウム塩、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルのリチウム塩のいずれかである請求項1～22、26及び27のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項34】 ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩がポリエチレングリコールモノメチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルのジオクチルアルミニウム塩のいずれかである請求項1～22、26及び27のいずれかに記載の高分子固体電解質。

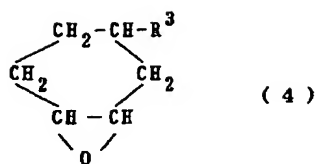
【請求項35】 ポリエーテル多元共重合体1グラムに対して非プロトン性有機溶媒が0.01～1.0グラムである請求項1～25のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項36】 ポリエーテル多元共重合体1グラムに対してポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩のいずれかの割合が0.01～1.0グラムである請求項1～22、及び26～34のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項37】 電解質塩化合物とポリエーテル多元共

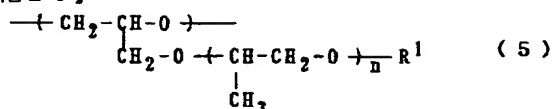
【0007】

【化19】



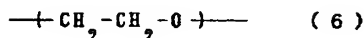
【0008】

【化20】



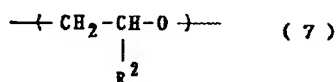
【0009】

【化21】



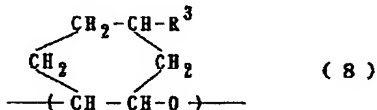
【0010】

【化22】



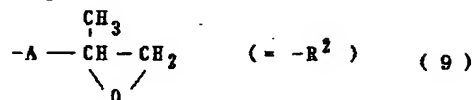
【0011】

【化23】



【0012】

【化24】



【0013】上記に於いて、(1)及び(5)式においてR<sup>1</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、および炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシプロピレン単位の重合度nが1～12である。(3)及び(7)式においてR<sup>2</sup>はエチレン性不飽和基、反応性ケイ素含有置換基又はエポキシ基を含む置換基(9)式を示し、(4)及び(8)式においてR<sup>3</sup>は反応性ケイ素含有置換基を表す。(9)式に於いてAは水素、炭素、酸素から選ばれた元素より成る有機残基を表す。

【0014】本発明において用いられるオリゴオキシプロピレン側鎖を有するポリエーテル共重合体又は該ポリエーテル共重合体に架橋が可能な反応性基を含む側鎖を有するポリエーテル多元共重合体(以下これらをポリエ

ーテル共重合体と略称する)の重合法は、本出願人の特開昭63-154736号公報に記載されている。すなわち、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、上記(1)式及び(2)式に対応するモノマーに(3)式あるいは(4)式に対応する各モノマーを添加し、溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させることによって得られる。なかでも、重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

【0015】本発明のポリエーテル共重合体は、モノマー成分(1)式、(2)式、及び(3)式又は(4)式のモル比が、(1)式5～95モル%、(2)式95～5モル%及び(3)式又は(4)式0～15モル%のものが用いられ、好ましくは(1)式10～95モル%、(2)式90～5モル%及び(3)式又は(4)式0～10モル%が適する。モノマー成分(1)式及び(2)式は必須成分で、架橋体を得る場合には更にモノマー成分(3)式及び(4)式から選ばれたモノマー成分を用いてポリエーテル共重合体を合成する。(2)式のモノマー成分が95モル%を越えるとガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなり、ひいては高分子固体電解質のイオン伝導性を悪化させる事になる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きい。(1)式の側鎖部分のオキシプロピレン単位の重合度nは1～12が好ましく、12を越えると得られた高分子固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。またポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには重量平均分子量10<sup>3</sup>～10<sup>7</sup>、好ましくは10<sup>4</sup>～5×10<sup>6</sup>の範囲のものが適する。重量平均分子量が10<sup>3</sup>より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた高分子固体電解質のイオン伝導性が低下する。また10<sup>7</sup>を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。ポリエーテル共重合体のガラス転移温度は-60℃以下が好ましく融解熱量は70J/g以下が好ましい。ガラス転移温度及び融解熱量は示差走査熱量計(DSC)により測定したものである。本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合、ランダム共重合何れの共重合タイプでも良いがランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。

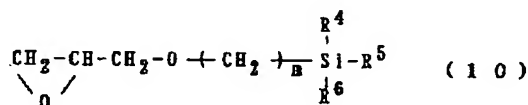
【0016】〔反応性基含有モノマー〕(3)式で表される反応性基含有モノマーのうち、エチレン性不飽和基含有のモノマー成分としては、アリルグリシジルエーテ

ル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエートが用いられる。好ましくは、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルである。

【0017】(3)式で表される反応性ケイ素含有のモノマーは下記(10)又は(11)式から選ばれる。

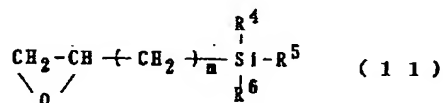
【0018】

【化25】



【0019】

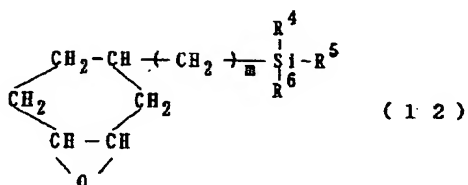
【化26】



【0020】(4)式で表される反応性ケイ素含有のモノマーは下記(12)式から選ばれる。

【0021】

【化27】



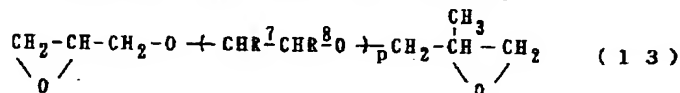
【0022】上記(10)～(12)式において $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は各々同一であっても、異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアル

キル基である。 $m$ は1～6を表す。(10)式で表されるモノマーには、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシエチルトリメトキシシラン、グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシペンチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、グリシドキシヘキシルメチルトリメトキシシランなどが挙げられ、(11)式で表されるモノマーには、1,2-エポキシプロピルトリメトキシシラン、1,2-エポキシプロピルメチルジメトキシシラン、1,2-エポキシブチルトリメトキシシラン、1,2-エポキシブチルメチルジメトキシシラン、1,2-エポキシペンチルトリメトキシシラン、1,2-エポキシペンチルメチルジメトキシシラン、1,2-エポキシヘキシルトリメトキシシラン、1,2-エポキシヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられ、(12)式で表されるモノマーには、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-メチルメチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-エチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-エチルメチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-プロピルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-プロピルメチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-ブチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1-ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。特に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、1,2-エポキシブチルトリメトキシシラン、1,2-エポキシペンチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが好ましい。

【0023】(3)式で表される(9)式の置換基を有するエポキシ基含有モノマーは下記(13)～(15)式から選ばれる。

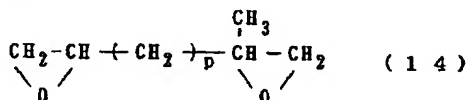
【0024】

【化28】

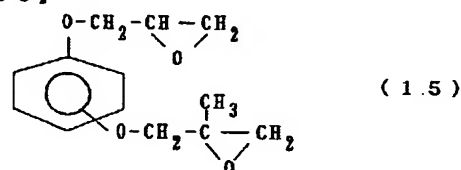


【0025】

【化29】



【化30】



【0026】

【0027】上記(13)式においてR'、R''は水素原子又はメチル基であり、(13)、(14)式のpは0～12を表す。(13)式で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、ジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられ、(14)式で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられ、(15)式で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、カテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。特に2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが好ましい。

【0028】〔架橋反応〕本発明において用いられる架橋方法として、エチレン性不飽和基による架橋については、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、又は紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。その添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、非プロトン性の有機溶媒、あるいはポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩を除いた組成物全体の0.1～10重量%の範囲内である。

【0029】アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ

-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ブロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。その添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、非プロトン性の有機溶媒、あるいはポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩を除いた組成物全体の0.1～10重量%の範囲内である。

【0030】紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋においては、(3)式で表されるモノマー成分のうちアクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、



2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、*p*-アジドベンズアルデヒド、*p*-アジドアセトフェノン、*p*-アジドベンゾイン酸、*p*-アジドベンザルアセトフェノン、*p*-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナシリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

【0031】架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタリクレート、アリルアクレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメ

タクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、*p*-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

【0032】反応性ケイ素含有基による架橋については、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋できるが、反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム化合物等の有機金属化合物、あるいはブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物等を触媒として用いても良い。

【0033】エポキシ基による架橋については、ポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、*N*-アミノエチルピペラジン、ビス(アミノプロピルピペラジン)、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、*m*-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、*m*-トルイレンジアミン、*o*-トルイレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。その添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、非プロトン性の有機溶媒あるいはポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲である。

【0034】酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。その添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、非プロトン性の有機溶媒あるいはポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属

塩を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシール、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。その添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1~10重量%の範囲である。

【0035】〔電解質塩〕本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体もしくは該共重合体の架橋体、及び本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒あるいは数平均分子量が200~5000のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩のいずれかより成る組成物に可溶のものならば何でもよいが、以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、ステアシルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $R^9SO_3^-$ 、 $[(R^9SO_2)(R^{10}SO_2)N]^-$ 、 $[(R^9SO_2)(R^{10}SO_2)(R^{11}SO_2)C]^-$ 、及び $[(R^9SO_2)(R^{10}SO_2)YC]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、及びYは電子吸引性基である。好ましくは $R^9$ 、 $R^{10}$ 、及び $R^{11}$ は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、及び $R^{11}$ は各々同一であっても、異なってもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。可溶性電解質塩化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたエーテル酸素原子の総モル数に対して、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)の値が0.0001~5、好ましくは0.001~0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性

及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

【0036】〔添加剤〕本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、非プロトン性のエーテル類及びエステル類が用いられる。具体的には、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキプロパン、3-メチル-2-オキサゾリドン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-メチル-1,3-ジオキソラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングライム、エチレンジグライム、メチルテトラグライム、メチルトリグライム、メチルジグライム、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いても良い。特に好ましいのはプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリンである。又トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルも特に好ましい有機溶媒である。ポリエーテル共重合体1グラムに対して非プロトン性有機溶媒の使用量は0.01~10グラムである。

【0037】本発明に用いられるポリアルキレングリコールの誘導体あるいは金属塩、又は該誘導体の金属塩としては数平均分子量が200~5000のポリアルキレングリコールから得られるものである。更に好ましくは数平均分子量が200~2000のポリアルキレングリコールから得られるものである。ポリエーテル共重合体1グラムに対してポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩の使用量は0.01~10グラムである。ポリアルキレングリコールとして好ましくはポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール等が挙げられ、その誘導体としては炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~8のアルケニル基からなるエステル誘導体又はエーテル誘導体がある。誘導体の内、エーテル誘導体としてはポリアルキレングリコールのジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジアリルエーテル等のジエーテル類、エステル誘導体としてはポリアルキレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジ酢酸エステル、ジアクリル酸エステル等のジエステル類を挙げることができる。金属塩としてはポリアルキレングリコールのナトリウ

ム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等を挙げることができる。誘導体の金属塩としては、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノ-2-エチルヘキシルエーテル、モノアリルエーテル等のポリアルキレングリコールのモノエーテル類、及びモノ酢酸エステル、モノアクリル酸エステル、モノメタクリル酸エステル等のポリアルキレングリコールのモノエステル類のナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等がある。

【0038】本発明のポリエーテル共重合体及び高分子固体電解質を使用する際に、難燃性が必要である場合には、通常用いられる方法が採用できる。即ち臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

#### 【0039】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常 (A) ポリエーテル共重合体、(B) 非プロトン性の有機溶媒、あるいは数平均分子量が200～5000のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩、及び

(C) 電解質塩化合物、の夫々の成分を機械的に混合すればよい。架橋を必要とする多元共重合体の場合には夫々の成分を機械的に混合した後、架橋させるなどの方法によって製造される。又は、架橋後 (B) あるいは

(C) を含む有機溶媒に長時間浸漬して (B) あるいは (C) を含浸させても良い。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。エチレン性不飽和基の架橋反応において、ラジカル開始剤を利用した場合、10℃～200℃の温度条件下1分～20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃～150℃の温度条件下0.1秒～1時間で架橋反応が終了する。反応性ケイ素含有基の架橋反応では、反応は湿気によっても容易に起こるので、反応に用いられる水の量は特に制限されない。また、エポキシ基の架橋反応では、ポリアミン又は酸無水物を利用した場合、10～200℃の温度の条件下10分～20時間で架橋反応が終了する。

【0040】(B) 及び (C) をポリエーテル共重合体 (A) に混合する方法は特に制約されないが、(B) 及び (C) を含む有機溶媒にポリエーテル共重合体を長時間浸漬して含浸させる方法、(B) 及び (C) をポリエーテル共重合体 (A) へ機械的に混合させる方法、

(A)、(B) 及び (C) を有機溶媒に溶かして混合させる方法、ポリエーテル共重合体 (A) を一度他の溶剤に溶かした後、(B) 及び (C) を混合させる方法など

がある。混合に使用した有機溶媒は高分子固体電解質製造の後除去する。

【0041】本発明で示された高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質とすることが容易に得られる。例えば本発明の高分子電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガ複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。実施例8に電池の一例を示す。また高い電気伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。

#### 【0042】

【実施例】実施例及び比較例の結果を第1表及び第2表に記載する。第1表及び第2表中、ガラス転移温度、融解熱量は理学電気(株)製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 $\sigma$ の測定は25℃、ゲル状フィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。<sup>1</sup>H NMRスペクトルにより共重合体のモノマー換算組成を求めた。共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は株式会社島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工(株)製カラムのショウデックスKD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。

【0043】(触媒の製造例) 攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以下の重合反応には本有機錫-リン酸エステル縮合物質を触媒として使用した。

#### 実施例1

内容量3Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として有機錫-リン酸エステル縮合物質1gと水分10ppm以下に調整したジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテル2.00g及び溶媒としてn-ヘキサン1,000gを仕込み、エチレンオキシド7.8gはジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しな

がら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下40℃で24時間、更に減圧下45℃で10時間乾燥してポリマー195gを得た。この重合体のガラス転移温度は-75℃、ゲルパーミュエションクロマトグラフィによる重量平均分子量は15万、融解熱量は存在しなかった。<sup>1</sup>H NMRスペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第1表の実施例1のとおりである。得られたポリエーテル共重合体1gを、モル比(可溶性電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液1.0mlを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、100℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

#### 【0044】実施例2

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第1表のポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比(可溶性電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5mlを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。このフィルムをプロピレンカーボネート溶液に24時間侵漬し、0.7mlを含浸させた後、100℃で24時間保持してゲル状のフィルムを得た。

#### 【0045】実施例3

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第1表のポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gと、モル比(可溶性電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液0.5mlを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、ゲル状のフィルムを得た。

#### 【0046】実施例4

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第1表のポリエーテル共重合体1g、ポリエチレングリコールジメチルエステル(数平均分子量Mn:1000)0.3g及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5mlを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチ

レン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱及び加圧してフィルムを得た。

#### 【0047】実施例5

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第1表のポリエーテル共重合体1g、ポリエチレングリコールジエチルエーテル(Mn:1000)0.2g及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5mlを混合した。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱及び加圧し、フィルムを得た。

#### 【0048】実施例6

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第1表のポリエーテル共重合体1g、ポリエチレングリコールのリチウム塩(数平均分子量400のポリエチレングリコールに2倍モルの金属リチウムを加えて、室温で3日間放置したもの)0.3g及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをテトラヒドロフラン溶液20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5mlを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱及び加圧し、フィルムを得た。

#### 【0049】実施例7

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第1表に示すポリエーテル共重合体1g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのナトリウム塩(数平均分子量500のポリエチレングリコールモノエチルエーテルに等モルの金属ナトリウムを加えて、室温で3日間放置したもの)0.4gをモル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドのテトラヒドロフラン溶液20ml中に加え、これに反応性ケイ素基含有成分に対し等モル量の水を加え混合した。これをポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱及び加圧し、フィルムを得た。

#### 【0050】比較例1

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第2表のポリエチレンオキシド1gに、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し

た。更に、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (Mn: 1000) 0.2 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解この溶液を添加した。ポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして、加圧成型しフィルムを得た。

#### 【0051】比較例2

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第2表のポリエーテル重合体を用いた以外は比較例1と同様の操作を行ったが、フィルムにはならなかった。

#### 【0052】比較例3

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第2表のポリエーテル共重合体1 g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。更に、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(Mn: 1000) 0.2 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解この溶液を添加した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストしてテトラヒドロフランは充分除去されるように乾燥した後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

#### 【0053】比較例4

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第2表のポリエーテル共重合体1 g 及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015 g と、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5 ml を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド

第1表

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
生成共重合体の組成 (モル%)							
エチレンオキシド	15	90	52	59	89.97	54	68
アリルグリシジルエーテル			3				
メタクリル酸グリシジル				4			
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン					0.03		
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル						14	12
(1) 式のモノマー	85	10	45	37	10	32	20
(1) 式側鎖部分のオキシプロピレン単位							
重合度 n	2	1	2	1	3	2	1
置換基 R <sup>1</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
共重合体の重量平均分子量	15万	180万	72万	85万	220万	89万	56万
共重合体のガラス転移温度 (℃)	-75	-72	-74	-73	-69	-71	-72
共重合体の融解熱量 (J/g)	0	63	8	11	56	0	5
共重合体1g当たりの有機溶媒又はポリアルキレングリコール系化合物の量 (g)	1.0	0.7	0.5	0.3	0.2	0.3	0.4
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm) 25℃	1.2×10 <sup>-2</sup>	6.1×10 <sup>-3</sup>	9.7×10 <sup>-3</sup>	4.3×10 <sup>-3</sup>	3.5×10 <sup>-3</sup>	6.2×10 <sup>-3</sup>	3.9×10 <sup>-3</sup>

ド上にキャストして乾燥した後、160℃、20Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加熱し、フィルムを得た。本比較例4は非プロトン性の有機溶媒、あるいはポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩を添加しない場合の例である。

#### 【0054】比較例5

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例1と同様にして重合した第2表のポリエーテル共重合体を使用した以外は実施例3と同様の方法でフィルムを得た。

#### 10 【0055】実施例8

電解質として実施例3で得られた高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を用いて二次電池を構成した。高分子固体電解質のサイズは10 mm X 10 mm X 0.2 mmである。リチウム箔のサイズは10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後900℃で5時間焼成する事により調製した。次にこれを粉碎し、得られたコバルト酸リチウム85重量部に対してアセチレンブラック12重量部と実施例3で得られた架橋高分子固体電解質3重量部を加えロールで混合した後、300 Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。実施例3で得られた高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように10 Kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけながら25℃で電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧3.8 Vでの放電電流は0.1 mA/cm<sup>2</sup>であり、0.1 mA/cm<sup>2</sup>で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

#### 30 【0056】

##### 【表1】

第2表

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
生成共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	100		98	89	58
アリルグリシジルエーテル			2	2	3
エピクロヒドリン					39
(1) 式のモノマー		100		9	
(1) 式側鎖部分のオキシプロピレン単位					
重合度 n		2		2	
置換基 R <sup>1</sup>		-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	
共重合体の重量平均分子量	120万	10万	95万	35万	22万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-59	-74	-62	-67	-49
共重合体の融解熱量 (J/g)	168	0	153	47	0
共重合体 1 g 当たりの有機溶媒又はポリアルキレン					
グリコール系化合物の量 (g)	0.2	0.2	0.2	0	0.6
固体電解質フィルムの導電率					
(S/cm)		フィルム			
25°C	9.1×10 <sup>-5</sup>	形成不能	1.3×10 <sup>-4</sup>	9.8×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>-6</sup>

## 【0058】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したが

20 って固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用、更にゴムやプラスチック材料用の帯電防止剤又は制電材料への応用が期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 55/00

識別記号

F I

C 0 8 L 55/00